

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-060108

(43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl.

C08G 73/00
C09D179/00

(21)Application number : 09-075688

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 27.03.1997

(72)Inventor : ITO MASAJI
MURATA KAZUHIKO

(30)Priority

Priority number : 08147476 Priority date : 10.06.1996 Priority country : JP

(54) WATER-SOLUBLE, CONDUCTIVE POLYANILINE AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a conductive sulfonated polyaniline which is water-soluble in a highly conductive state in a simple manner by reacting a polyaniline with chlorosulfuric acid and then conducting hydrolysis.

SOLUTION: A polyaniline is dispersed under stirring in an org. solvent. Chlorosulfuric acid is added thereto under heating to chlorosulfate the arom. ring in the skeleton of the polyaniline. The resultant chlorosulfated polyaniline is hydrolyzed in water. Thus, a water-soluble, conductive polyaniline is prep'd. wherein the arom. ring in the skeleton of the polyaniline is subst'd. with 0.1 to 4 SO₃M (wherein M represents H, an alkali metal, an alkaline earth metal, or NH₄ group), on the average, per arom. ring and subst'd. with 0 to 3.9R (wherein R represents H, a halogen, a 1-20C alkyl, a 1-20C alkoxy, a 1-20C alkylthio, COOH, NO₂, CN or the like, provided that the total no. of SO₃M and RS is 4) on the average and 0.025 to 1 nitrogen atom, in this main skeleton, per nitrogen atom is doped with an external dopant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3043290

[Date of registration] 10.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60108

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/00	NTB		C 0 8 G 73/00	NTB
C 0 9 D 179/00	PLT		C 0 9 D 179/00	PLT

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-75688

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月27日

(31) 優先権主張番号 特願平8-147476

(32) 優先日 平8 (1996) 6月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 伊藤 正自

茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株

式会社日本触媒内

(72) 発明者 村田 和彦

茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株

式会社日本触媒内

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水溶性導電性ポリアニリンおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い導電性を有する状態で水溶性であるポリアニリンとその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリアニリンの骨格の芳香環が芳香環1個当たり平均して0.1~4個のスルホン酸(塩)基および平均して0~3.9個のHまたは他の置換基(ただし、スルホン酸(塩)と他の置換基の合計は4である。)で置換され、かつ該骨格中のN1個当たり0.025~1個が外部ドーパントでドーピングされてなる水溶性導電性ポリアニリンであり、ポリアニリンをクロロ硫酸と反応させたのち、加水分解することにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアニリンの骨格の芳香環が芳香環1個当たり平均して0.1～4個の SO_3M （ただし、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子およびアンモニウム基よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである。）で置換され、かつ平均して0～3.9個のR（ただし、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基、カルボキシル基、エステル残基の炭素原子数が1～20のカルボン酸エステル基、ニトロ基およびシアノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである。ただし、 SO_3M とRとの合計は4である。）で置換され、かつ該主骨格中の窒素原子1個当たり0.025～1個が外部ドーパントでドーピングされてなる水溶性導電性ポリアニリン。

【請求項2】 電気伝導度が 10^{-6}S/cm 以上である状態で水に対する溶解度（25℃）が0.5重量%以上であり、外部ドーパントでドーピングされてなることを特徴とする水溶性導電性ポリアニリン。

【請求項3】 ポリアニリンをクロロ硫酸と反応させたのち、加水分解に供することを特徴とする請求項1に記載の水溶性導電性ポリアニリンの製造方法。

【請求項4】 該ポリアニリンは予めドーパントでドーピングされてなる請求項3に記載の水溶性導電性ポリアニリンの製造方法。

【請求項5】 クロロ硫酸がポリアニリン骨格中の芳香環に対し0.5～3倍モル用いられてなる請求項3または4に記載の水溶性導電性ポリアニリンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水溶性導電性ポリアニリンおよびその製造方法に関する。該ポリアニリンの水溶液は、スピンコート、ディップコートおよびバーコート等の簡便な手法により薄膜を形成し、各種帯電防止用途、透明電極、電磁波遮蔽材、光電変換素子、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロクロミック素子、防錆剤、半導体光触媒、フォトレジスト、非線形光学材料等に利用できる。

【0002】

【従来の技術】 ドープされたポリアニリンは、導電性ポリマーとして、安定であり、原料が安価であるため、フィルム電極、二次電池、コンデンサ、帯電防止剤、電磁波遮蔽材等としての応用開発が進められているが、一般にポリアニリンは不溶、不融であり、成形、加工がしにくいという難点があった。したがって、ポリアニリンを可溶化することは、工業的に重要であるが、製造設備上は水溶性とするのが、コスト的に最も有利である。

【0003】 そこで、近年水溶性を付加させるために、

さまざまな手法によりスルホン基の導入が提案されている。例えば、アニリンとo-、m-アミノベンゼンスルホン酸を電気化学的に共重合してスルホン化ポリアニリンを合成する方法（日本化学会誌、1985、p1124、特開平2-166165号公報）、アニリンとアミノベンゼンスルホン酸を化学酸化的に共重合する方法（特開平1-301714号公報、特開平6-56987号公報）、アニリンとアミノベンゼンスルホン酸およびその誘導体の共重合物をスルホン化する方法（特開平5-178989号公報）、o-、m-アミノベンゼンスルホン酸を電気化学的に酸化重合する方法（日本化学会第64秋季年会、講演予稿集II p706、1992）、o-、m-アミノベンゼンスルホン酸およびその誘導体を化学的に酸化重合する方法（特開平7-324132号公報、特開平8-41320号公報）などのアミノベンゼンスルホン酸をモノマーとして重合する方法がある。

【0004】 また、エメラルディン塩タイプの重合体を無水硫酸／リン酸トリエチル錯体を用いてスルホン化を行なう方法（特開昭61-197633号公報）、脱ドーパされたポリアニリン（エメラルディン塩基）を発煙硫酸を用いてスルホン化する方法（WO91-06887、J. Am. Chem. Soc., 1990, vol. 112, p2800、J. Am. Chem. Soc., 1991, vol. 113, p2665）、脱ドーパされたポリアニリン（エメラルディン塩基）をクロロ硫酸中でスルホン化する方法（Polymer, 1992, vol. 33, p4410）、ロイコエメラルディン塩基のポリアニリンを発煙硫酸でスルホン化する方法（J. Am. Chem. Soc., 1996, vol. 118, p2545）などのポリアニリンをスルホン化剤にてスルホン基を導入する方法が提案されている。

【0005】 しかしながら、アミノベンゼンスルホン酸およびその誘導体をアニリンと電気化学的または化学的に酸化共重合する方法では、芳香環5個に1個の割合でしかスルホン基が導入されておらず、アルカリにはわずかに可溶であるが、水そのものには不溶であり溶解性の点で問題がある。また、これら共重合体をさらにスルホン化する方法では、芳香環2個に対し、1個強のスルホン基が導入されているが、アルカリには可溶ではあるが、水そのものには不溶であり溶解性の点で問題がある。

【0006】 また、o-、m-アミノベンゼンスルホン酸を電気化学的に酸化重合する方法では、水溶性導電性高分子が得られたとの記載があるが、電極反応であるため、生成物の単離が困難、工業的な大量合成には適していないなどの問題がある。また、o-、m-アミノベンゼンスルホン酸およびその誘導体を酸性溶液、塩基性溶液中で化学的に酸化重合する方法を追試したところ、赤

褐色のオリゴマー状の生成物しか得られず、エメラルディン塩を繰り返し単位とするスルホン化ポリアニリンを得ることはできなかった。一般に、置換基を有するアニリンモノマーを重合してエメラルディン塩特有の緑色を有する高分子量のポリアニリンを得ることは困難である。

【0007】また、スルホン化剤を用いてスルホン基を導入する方法において、無水硫酸／リン酸トリエチル錯体を用いてポリアニリンをスルホン化する方法では、芳香環5個に対し1個の割合でしかスルホン基が導入されておらず、導電体（ドーブ状態）では、水に対し全く不溶であり、溶解性の点で問題がある。また、発煙硫酸を用いてスルホン化する方法では、芳香環2個に1個の割合でスルホン基が導入された自己ドーブ型のポリアニリンが得られるが、スルホン基がアニリンのドーブに利用されているため、中性および酸性水溶液には不溶であり、溶解させるためにはアルカリと作用させる必要がある。しかし、一般にポリアニリンはアルカリと作用させると、絶縁体となる。そのため、自己ドーブ型のポリアニリンは、導電性を付与するために溶解後の再ドーブが必要であり、成形性、加工性の点でも十分な物とはいえない。

【0008】また、クロロ硫酸中でスルホン化する方法では、芳香環5個に対し4個のスルホン基が導入された自己ドーブ型のポリアニリンが得られるが、スルホン基がアニリンのドーブに利用されているため、中性および酸性水溶液には不溶であり、溶解させるためにはアルカリと作用させる必要がある。成形性、加工性の点で問題がある。また、ロイコエメラルディン塩基のポリアニリンを発煙硫酸でスルホン化する方法では、芳香環4個に対し3個のスルホン基が導入されているが、自己ドーブ型であるため、水に対しわずかに溶けるのみであり、溶解性、成形性の点で問題がある。

【0009】さらに、上記の発煙硫酸、クロロ硫酸を用いてスルホン化する方法においては、ポリアニリンに対して大過剰のスルホン化剤を用いてスルホン化を行っており、大量の廃酸処理が困難であるという問題がある。

【0010】高い導電性を有する状態、すなわちドーブ状態で水溶性であるポリアニリンとしては、ジフェニルアミン-4-スルホン酸を化学的に酸化重合したN-スルホン化ポリアニリン（Polymer, 1993, vol. 34, p158）、ポリアニリンと1, 3-プロパンスルホン酸を反応させたN-プロパンスルホン酸置換ポリアニリン（J. Am. Chem. Soc., 1994, vol. 116, p7939, J. Am. Chem. Soc., 1995, vol. 117, p10055）、o-アミノベンジルホスホン酸を酸化重合したホスホン化ポリアニリン（J. Am. Chem. Soc., 1995, vol. 117, p8517）が知ら

れている。

【0011】しかしながら、N-スルホン化ポリアニリンは、高溶解性のため重合後の単離に高速遠心分離を必要とするため、単離が非常に煩雑という問題がある。また、N-プロパンスルホン酸置換ポリアニリンは、自己ドーブ型のポリアニリンのため、ドーブ状態では水に対して不溶であり、ナトリウム塩水溶液をイオン交換樹脂で処理する方法でしかドーブ状態で水に溶解することができず、成形性、加工性の点で非常に煩雑な手法を用いなければならない問題がある。また、ホスホン化ポリアニリンは、重合原料であるo-アミノベンジルスルホン酸を得るために数段階の反応を必要とするため、工業的に非常に煩雑であるという問題があり、高い導電性を有する状態、すなわちドーブ状態で水溶性であるポリアニリンを簡便な方法にて製造する方法は今までに知られていなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、新規な水溶性導電性ポリアニリンおよびその製造方法を提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、高い導電性を有する状態、すなわちドーブ状態で水溶性であるポリアニリンとその製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、下記の（1）～（5）により達成される。

【0015】（1）ポリアニリンの骨格の芳香環が芳香環1個当たり平均して0.1～4個の SO_3M （ただし、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子およびアンモニウム基よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである。）で置換され、かつ平均して0～3.9個のR（ただし、Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数1～20のアルキルチオ基、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基、カルボキシ基、エステル残基の炭素原子数が1～20のカルボン酸エステル基、ニトロ基およびシアノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである。ただし、 SO_3M とRとの合計は4である。）で置換され、かつ該主骨格中の窒素原子1個当たり0.025～1個が外部ドーパントでドーピングされてなる水溶性導電性ポリアニリン。

【0016】（2）電気伝導度が 10^{-6} S/cm 以上である状態で水に対する溶解度（25℃）が0.5重量%以上であり、外部ドーパントでドーピングされてなることを特徴とする水溶性導電性ポリアニリン。

【0017】（3）ポリアニリンをクロロ硫酸と反応させたのち、加水分解に供することを特徴とする前記（1）に記載の水溶性導電性ポリアニリンの製造方法。

【0018】（4）該ポリアニリンは予めドーパント

でドーピングされてなる前記(3)に記載の水溶性導電性ポリアニリンの製造方法。

【0019】(5) クロロ硫酸がポリアニリン骨格中の芳香環に対し0.5～3倍モル用いられてなる前記(3)または(4)に記載の水溶性導電性ポリアニリンの製造方法。

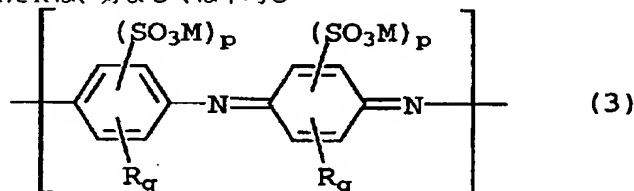
【0020】

【発明の実施の形態】本発明による水溶性導電性ポリアニリンは、ポリアニリンの骨格の芳香環が芳香環1個当たり平均して0.1～4個の SO_3M および平均して0～3.9個の R_q (ただし、 SO_3M と R との合計は4である。)で置換され、かつ該主骨格中の窒素原子(置換基中の窒素原子を除く)1個当たり0.025～1個が外部ドーパントでドーピングされてなるものである。

【0021】ここで、 SO_3M 中の M は、水素原子、アルカリ金属(例えば、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等)、アルカリ土類金属(例えば、カルシウム、マグネシウム等)およびアンモニウム基よりなる群から選ばれたものであり、好ましくは水素原子である。

【0022】また、 R は、水素原子、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子、フッ素原子および臭素原子、炭素原子数1～20、好ましくは1～8のアルキル基、炭素原子数1～20、好ましくは1～8のアルコキシ基、炭素原子数1～20、好ましくは1～8のアルキルチオ基、炭素原子数1～20、好ましくは1～8のアルキルアミノ基、カルボキシル基、エステル残基の炭素原子数が1～20、好ましくは1～8のカルボン酸エステル基、ニトロ基およびシアノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものである。これらのうち、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基等の電子供与性基が好ましい。

【0023】また、 SO_3M は、好ましくは平均して0.5～1.5個であり、また R は、好ましくは平均し



【0030】で表わされる繰り返し単位あるいはその他の繰り返し単位を有してなるものである。

【0031】プロトン酸の陰イオンとしては、塩素イオン、臭素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等の1～3価の陰イオンがあり、好ましくは1～2価の陰イオンである。

【0032】本発明による水溶性導電性ポリアニリンの

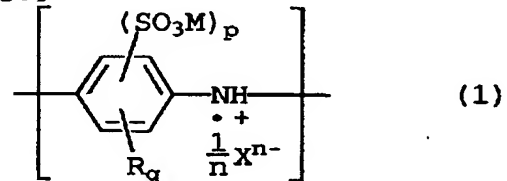
て2.5～3.5個である。ただし、 SO_3M と R との合計は4である。

【0024】さらに、該ポリアニリンの主骨格中の窒素原子1個当たり0.025～1個、好ましくは0.1～0.5個が外部ドーパントでドーピングされている。

【0025】本発明による水溶性導電性ポリアニリンを構造式で示すと、一般式(1)

【0026】

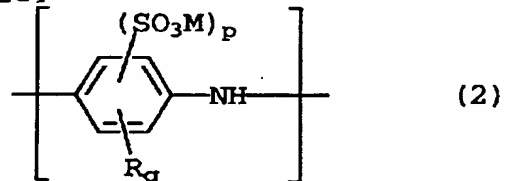
【化1】



【0027】[ただし、式中、 M および R は前記のとおりであり、 p は0.1～4、 q は0～3.9(ただし、 $p+q=4$)、 X はドーパントであるプロトン酸の陰イオンであり、また、 n は陰イオンの価であり、通常1～3価、好ましくは1～2価である。]で表わされる繰り返し単位を必須の繰り返し単位として有し、さらに必要により式(2)および/または式(3)

【0028】

【化2】



【0029】

【化3】

重合度は、2～10,000、好ましくは20～1,000である。

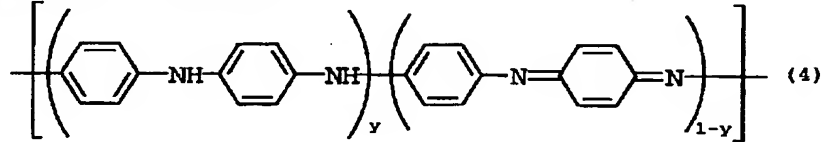
【0033】典型的な例として得られた本発明によるスルホン化ポリアニリンは、元素分析の結果により、窒素/硫黄の比が4/4～4/3であり、スルホン酸基は芳香環4個に対し3～4個の割合で導入されている。また、50～100%のドーピング率で塩化物イオンがドーピングされており、WO91-06887に開示されているような自己ドーピング型ポリアニリンとは異なった外部ドーピング型のポリアニリンである。

【0034】本発明による水溶性導電性ポリアニリン

は、例えば、つぎのようにして製造される。

【0035】まず、ポリアニリンを有機溶媒中に攪拌分散し、加熱しながらクロロ硫酸を加えることによりポリアニリンの骨格中の芳香環をクロロ硫酸化し、さらに得られたクロロスルホン化ポリアニリンを水中で加水分解することにより水溶性で導電性を有するスルホン化ポリアニリンが得られる。

【0036】原料のポリアニリンとしては、ドーブ状態（エメラルディン塩）、脱ドーブ状態（エメラルディン塩基）いずれのものでも、またエメラルディン塩のドーパントもプロトン酸であればいずれでもよく、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、ほうフッ化水素酸、過塩素酸、アミド硫酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸等を用いることができる。しかしながら、好ましくは脱ドーピングの工程が不要となるのでドーブ状態（エメラルディン塩）のものを用いる方がよい。上記いずれの場合も外部ドーパントの大部分は、クロロスルホン基の加水分解で生じた塩酸であるが、一部は原料のポリアニ



（式中、 $y \approx 0.5$ ）

【0039】で示される還元型単位（フェレンジアミン骨格）と酸化型単位（キノンイミン骨格）がほぼ1対1の割合で存在する基本骨格を繰り返し単位とすることを特徴とするエメラルディン型ポリアニリンを、プロトン酸でドーブしたものが好ましい。

【0040】一般に、エメラルディン塩タイプのポリアニリンの製造方法は、電気化学的酸化重合法と酸化剤を用いた化学的酸化重合法の2種類があるが、工業的な製造方法としては、酸化剤を用いた化学的酸化重合の方が好ましい。ポリアニリンの化学的酸化重合法は、アニリンおよびその誘導体の酸性あるいは塩基性溶液に酸化剤を加えて攪拌して行なう。

【0041】酸化剤としては、アニリンを酸化できる酸化剤であればいずれでもよいが、過硫酸アンモニウム、過硫酸、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸類、過酸化水素、第二塩化鉄等が挙げられ、特に過硫酸アンモニウムに代表される過硫酸類が好ましく、モノマー1モルに対し0.1～5モルがよく、特に0.5～1モルが好ましい。

【0042】重合溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、アセトン、2-ブタノン、ジメチルアセトアミド等が挙げられ、特に水、メタノールが好ましい。

【0043】重合の反応温度は-15～70℃の間がよく、特に-10～20℃の間が好ましく、上記の温度範

リンのドーパントまたは過剰のクロロ硫酸の加水分解で生じた硫酸が含まれる場合もある。これは塩酸が最も強力な酸でプロトン供給能力が高いためイオン交換が起きているものと考えられる。一方、自己ドーピングが起こらないのはベンゼンスルホン酸が塩酸に比べると弱い酸であるためと考えられる。

【0037】また、原料であるポリアニリンおよびその誘導体は、アニリンおよびo-、m-置換アニリンを電気化学的または化学的に酸化重合したものを用いることができるが、原料の導電性が最終生成物であるスルホン化ポリアニリンの導電性にも影響するので、なるべく導電性の高いポリアニリンを用いることが好ましく、エメラルディン塩タイプの無置換ポリアニリンが特に好ましい。エメラルディン塩タイプのポリアニリンは、例えば一般式（4）

【0038】

【化4】

囲を外れると、導電率が低下する傾向にある。

【0044】本発明による水溶性導電性ポリアニリンの製造工程における前記ポリアニリンのクロロスルホン化反応に仕込むクロロ硫酸の量は、ポリアニリンの芳香環に対して0.5～10倍がよいが、好ましくは0.5～3倍がよい。例えば、0.5倍未満で反応を行なうと、芳香環2個に対しスルホン基が1個以下しか導入されず、水に対する溶解性が低下する。また、3倍を超えて反応を行なうと、スルホン基が過剰に導入され、溶解性は向上するが導電率が低下する傾向がある。

【0045】また、クロロスルホン化反応に用いる溶媒としては、クロロ硫酸と反応しない溶媒であればいずれでもよく、例えば、二硫化炭素、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、ジクロロメタン等が挙げられ、特に、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタンがクロロ硫酸との相溶性がよく好ましい。溶媒とポリアニリンの仕込み量は、1～30重量%、特に2～10重量%が好ましく、上記の範囲を外れると反応効率が低下する傾向がある。スルホン化の反応温度は、-20～200℃がよく、好ましくは20～150℃であり、特に40～140℃が好ましく、上記の範囲を外れると、導電性が低下する傾向にある。

【0046】加水分解反応での水系溶媒へのクロロスルホン化ポリアニリンの仕込み量は、0.1～10重量%が好ましく、さらに好ましくは0.5～5重量%であ

る。上記の範囲を外れると反応効率が低下する傾向がある。また、この時の反応温度は、20～120℃が好ましく、さらに好ましくは60～120℃である。すなわち、20℃未満では反応効率が低下する傾向がある。

【0047】本発明による水溶性導電性ポリアニリン（スルホン化ポリアニリン）は、電気伝導度が 10^{-6} S/cm以上、好ましくは 10^{-4} S/cm以上である状態で、水に対する溶解度（25℃）が0.5重量%以上、好ましくは3重量%以上である。

【0048】本発明のスルホン化ポリアニリンが導電性、すなわちドーピングされた状態で高い水溶性を示すのは、ポリアニリン鎖に導入された $-SO_3 M$ 基のMがほぼHであるとき、その $-SO_3 H$ 基のプロトンが自己ドーピングには使われず、フリーの状態が存在するため、水中で解離できることによる。このことは、以下のような事実によっても証明される。まず第一に、IRスペクトルにおいて、自己ドーピング型のスルホン化ポリアニリンにはない吸収、すなわち $-SO_3 H$ 基の $-O-H$ 伸縮振動にもとづく $2500\sim3700\text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードな吸収が観測される。第二に、アルカリで中和しながら、可視吸収スペクトルの変化を追っていくと、アルカリの添加が少ないうちは、可視吸収スペクトル変化が見られず、あるところから変化が起ころはじめ、最後は一定のスペクトルになる。このことは、最初は $-SO_3 H$ 基の中和のみ起ころ、その後脱ドーピングがおこっていることを示している。第三に、中和滴定曲線は $-SO_3 H$ 基の中和および脱ドーピングにもとづく2つの終点を示し、それから見積もられる $-SO_3 H$ 基の数およびドーピング率が理論予想の範囲内である。

【0049】本発明のスルホン化ポリアニリン骨格中に導入された $-SO_3 M$ 基のMをアルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウム基とするためには、まずMが水素原子であるものを合成したのち、アルカリで中和してイオン交換を行なうか、クロロスルホン基を加水分解する際にアルカリ中で行なうことで達成される。ただし、過剰のアルカリを作用させると脱ドーピングが起ころ、導電性が失われるので、脱ドーピングが完全には終了しない程度にアルカリの使用量を制限する必要がある。また、Mの半分以上が水素原子であるものが好ましい。

【0050】本発明のスルホン化ポリアニリンは水に対して高い溶解性を示すので、その水溶液から基材にスピンコート、バーコート、およびディップコート等の方法を用いてコーティングするだけで導電性のフィルムが得られるが、強度を増すために、市販の水溶性ポリマーとブレンドして用いることも可能である。このような水溶性ポリマーの例としては、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ポリアリルアミン、ポリエチレンジイミン

等を挙げることができるが、ポリアニリンの脱ドーピングを引き起こさないポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の酸性ポリマーが好ましく用いられる。その中でもポリアクリル酸は本発明のスルホン化ポリアニリンとブレンドした場合の相溶性が高く、透明なフィルムを成形することができるので、最も好ましく用いることができる。

【0051】ポリアニリンおよび本発明のスルホン化ポリアニリンの電気伝導度の測定は、圧縮ペレット試料または水溶液からコートして得られるフィルム試料に直流4端子法を用いて行なうことができる。また、本発明のスルホン化ポリアニリンを汎用の水溶液ポリマーとブレンドした樹脂組成物の水溶液からコートして得られる帯電防止フィルムの表面抵抗はフィルムに金電極を蒸着し2端子法により測定される。

【0052】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

【0053】実施例1

1. 2 mol/l の塩酸水溶液 300 ml にアニリン 28 g を滴下攪拌して加えた。これを 0°C に冷却した。 30 g の過硫酸アンモニウムをイオン交換水 60 ml に溶解し、先の溶液に 30 分かけて滴下した。滴下終了後さらに 5 時間、 0°C にて攪拌した。析出した緑色沈殿を濾過し、濾液の色がなくなるまで、イオン交換水で洗浄した。さらに、メタノールで濾液の色がなくなるまで洗浄した。乾燥重量は、 12.5 g であった。

【0054】得られたポリアニリンをペレットに成型し、4端子法による電気伝導度を測定した結果、 2.02 S/cm であった。

【0055】得られたポリアニリン 1 g を $1, 1, 2, 2$ -テトラクロロエタン（以下TCE） 50 ml 中に分散し、 85°C に加熱した。クロロ硫酸 2.4 g （約2倍モル）をTCE 6 ml に溶解し滴下して加えた。滴下終了後さらに 5 時間、 85°C にて加熱攪拌した。室温に冷却後、濾過して反応物を取り出し、クロロホルムにて洗浄した。風乾後、 50 ml のイオン交換水に分散し、 4 時間加熱還流した。得られた緑色溶液を濾過して不溶分を取り除き、濾液をロータリーエバポレーターにて濃縮し、アセトンを加えて緑色沈殿を析出させた。析出した沈殿を濾過し、アセトンにて洗浄した。乾燥重量は、 1.4 g であった。

【0056】元素分析結果は、

H: 4.11% C: 32.86% N: 7.02%
S: 14.46%
Cl: 4.57% 組成式: $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_{4.4}\text{O}_{20}\text{S}_4\text{Cl}_{1.1}$

であり、S/N比は 0.91 であった。硫黄原子はすべて、導入されたスルホン基からとすると、ポリアニリン

の芳香環 10 個に対して 9 個以上スルホン基が導入されていることになる。また対イオンがすべて $C1^-$ である とすれば、ドーピング率は 0.25 (50%) である。

【0057】25℃で水に対する溶解度を測定した結果、8.1重量%であった。

【0058】得られたスルホン化ポリアニリンをペレットに成型し、4端子法による電気伝導度を測定した結果、 $1.99 \times 10^{-3} S/cm$ であった。

【0059】実施例 2

実施例 1 で得られたポリアニリン 9 g を 1, 2-ジクロロエタン 270 ml 中に分散し、85℃に加熱した。クロロ硫酸 2.8 g (約 2 倍モル) を 1, 2-ジクロロエタン 15 ml に溶解し滴下して加えた。滴下終了後さらに 5 時間、85℃にて加熱攪拌した。室温に冷却後、濾過して反応物を取り出し、クロロホルムにて洗浄した。風乾後、400 ml のイオン交換水に分散し、4 時間加熱還流した。得られた緑色溶液を濾過して不溶分を取り除き、ろ液をロータリーエバポレーターにて濃縮し、アセトンを加えて緑色沈殿を析出させた。析出した沈殿を濾過し、アセトンにて洗浄した。乾燥重量は、12.0 g であった。

【0060】元素分析結果は、

H: 3.52% C: 39.24% N: 8.28%
S: 13.78%
Cl: 2.99% 組成式: $C_{24}H_{30}N_{4.3}O_{15}S_{3.2}Cl_{0.7}$

であり、S/N 比は 0.73 であった。硫黄原子はすべて、導入されたスルホン基からとすると、ポリアニリンの芳香環 4 個に対して 3 個弱のスルホン基が導入されていることになる。また対イオンがすべて $C1^-$ であるとすれば、ドーピング率は 0.175 (35%) である。

【0061】25℃で水に対する溶解度を測定した結果、4.7重量%であった。

【0062】得られたスルホン化ポリアニリンをペレットに成型し、4端子法による電気伝導度を測定した結果、 $5.72 \times 10^{-3} S/cm$ であった。

【0063】実施例 3

1.2 mol/l のほうつ化水素酸水溶液 300 ml にアニリン 28 g を滴下攪拌して加えた。これを 0℃に冷却した。30 g の過硫酸アンモニウムをイオン交換水 60 ml に溶解し、先の溶液に 30 分かけて滴下した。滴下終了後さらに 5 時間、0℃にて攪拌した。析出した緑色沈殿を濾過し、濾液の色がなくなるまで、イオン交換水で洗浄した。さらに、メタノールで濾液の色がなくなるまで洗浄した。乾燥重量は、15.8 g であった。

【0064】得られたポリアニリンをペレットに成型し、4端子法による電気伝導度を測定した結果、4.60 S/cm であった。

【0065】得られたポリアニリン 2.8 g を TCE 150 ml 中に分散し、85℃に加熱した。クロロ硫酸

8.8 g (約 2.5 倍モル) を TCE 30 ml に溶解し滴下して加えた。滴下終了後さらに 5 時間、85℃にて加熱攪拌した。室温に冷却後、濾過して反応物を取り出し、クロロホルムにて洗浄した。風乾後、150 ml のイオン交換水に分散し、4 時間加熱還流した。得られた緑色溶液を濾過して不溶分を取り除き、濾液をロータリーエバポレーターにて濃縮し、アセトンを加えて緑色沈殿を析出させた。析出した沈殿を濾過し、アセトンにて洗浄した。乾燥重量は、3.74 g であった。

【0066】元素分析結果は、

H: 3.58% C: 36.29% N: 7.43%
S: 14.90%
Cl: 5.94% F: 0% 組成式: $C_{24}H_{28}N_4O_{30}S_{3.5}Cl_{1.5}$

であり、S/N 比は 0.95 であった。硫黄原子はすべて、導入されたスルホン基からとすると、ポリアニリンの芳香環 1 個に対してほぼ 1 個スルホン基が導入されていることになる。F 原子が検出されなかったことから、原料ポリアニリンの対イオンである BF_4^- はすべて $C1^-$ で交換されたものと考えられ、そのドーピング率は 0.375 (75%) である。

【0067】25℃で水に対する溶解度を測定した結果、9.1重量%であった。

【0068】得られたスルホン化ポリアニリンをペレットに成型し、4端子法による電気伝導度を測定した結果、 $5.38 \times 10^{-5} S/cm$ であった。

【0069】実施例 4

1.2 mol/l の硫酸水溶液 300 ml にアニリン 28 g を滴下攪拌して加えた。これを 0℃に冷却した。30 g の過硫酸アンモニウムをイオン交換水 60 ml に溶解し、先の溶液に 30 分かけて滴下した。滴下終了後さらに 5 時間、0℃にて攪拌した。析出した緑色沈殿を濾過し、濾液の色がなくなるまで、イオン交換水で洗浄した。さらに、メタノールで濾液の色がなくなるまで洗浄した。乾燥重量は、14.9 g であった。

【0070】得られたポリアニリンをペレットに成型し、4端子法による電気伝導度を測定した結果、0.89 S/cm であった。

【0071】得られたポリアニリン 1.1 g を TCE 50 ml 中に分散し、85℃に加熱した。クロロ硫酸 2.5 g (約 2 倍モル) を TCE 6 ml に溶解し滴下して加えた。滴下終了後さらに 5 時間、85℃にて加熱攪拌した。室温に冷却後、濾過して反応物を取り出し、クロロホルムにて洗浄した。風乾後、50 ml のイオン交換水に分散し、4 時間加熱還流した。得られた緑色溶液を濾過して不溶分を取り除き、濾液をロータリーエバポレーターにて濃縮し、アセトンを加えて緑色沈殿を析出させた。析出した沈殿を濾過し、アセトンにて洗浄した。乾燥重量は、1.44 g であった。

【0072】元素分析結果は、

H: 3.72% C: 38.80% N: 7.68%
S: 15.62%
Cl: 2.00% 組成式: $C_{24}H_{38}N_4O_{21}S_4Cl_1$

であり、S/N比は1.0であった。硫黄原子はすべて、導入されたスルホン基からとすると、ポリアニリンの芳香環1個に対して1個スルホン基が導入されていることになる。また対イオンがすべて Cl^- であるとすれば、ドーピング率は0.25(50%)である。

【0073】25℃で水に対する溶解度を測定した結果、8.8重量%であった。

【0074】得られたスルホン化ポリアニリンをペレットに成型し、4端子法による電気伝導度を測定した結果、 $6.25 \times 10^{-4} S/cm$ であった。

【0075】比較例

WO91-06887で開示されている方法にしたがって、自己ドーブ型ポリアニリンを作製した。脱ドーブされたポリアニリン0.2gを発煙硫酸40mlに溶解し、室温で3時間攪拌した。反応液を200mlの氷浴したメタノール中であけて沈殿を析出させた。析出した沈殿を濾過し、アセトンにて洗浄した。乾燥重量は、0.25gであった。

【0076】元素分析結果は、

H: 3.91% C: 49.72% N: 9.86%
S: 9.06%

組成式: $C_{24}H_{27}N_4O_{9.4}S_{1.6}$

であり、硫黄原子はすべて、導入されたスルホン基からとすると、ポリアニリンの芳香環10個に対して4個スルホン基が導入されていることになる。

【0077】25℃で水に対する溶解度を測定したところ、全くの不溶であった。得られた自己ドーブ型ポリアニリンをペレットに成型し、4端子法による電気伝導度を測定した結果、 $0.98 \times 10^{-2} S/cm$ であった。水に対し不溶であるため、薄膜の表面抵抗は測定できなかった。

【0078】実施例5

実施例1および2で得られた外部対イオンドーブ型スルホン化ポリアニリンと比較例で得られた自己ドーブ型スルホン化ポリアニリンのFT-IRスペクトルを図1、図2および図3にそれぞれ示す。測定はそれぞれのスルホン化ポリアニリンのKBr錠剤を作成し、パーキンエルマー社製1600FT-IRスペクトルメーターを用いて行った。実施例1のスルホン化ポリアニリンのスペクトル中の $1172 cm^{-1}$ と $1074 cm^{-1}$ の吸収はそれぞれ $O=S=O$ の逆対称および対称伸縮振動を示し、 $703 cm^{-1}$ と $615 cm^{-1}$ の吸収は $S-O$ および $C-S$ 伸縮振動を示す。また $818 cm^{-1}$ の吸収は、2,4-三置換芳香環の面外伸縮振動による。以上の吸収は、実施例2および比較例のスルホン化ポリアニリンのスペクトル中にもみられ、いずれのスルホン化ポリアニ

リンにも芳香環に直結した $-SO_3^-$ 基が存在していることが分かる。実施例1および実施例2のスルホン化ポリアニリンのスペクトルに特徴的な吸収として、 $2500 \sim 3700 cm^{-1}$ にかけて観測されてなるブロードな吸収が挙げられる。これは $-SO_3H$ 基の末端 $-O-H$ 伸縮振動によるもので、 $-SO_3H$ 基がドーバントとしては使われずフリーの状態で存在していることを示唆している。

【0079】実施例6

実施例1で得られたスルホン化ポリアニリン0.2g/1の水溶液10mlを1mmol/l水酸化ナトリウム水溶液0、2、4、6、7、8、9、10、11、12、14、16、18、20mlで中和したのち蒸留水を加えて全量100mlの水溶液をそれぞれ調製した。これらの水溶液の紫外-可視吸収スペクトルを図4にまとめて示す。水酸化ナトリウム添加前の吸収スペクトルにおいて、 $316 nm$ ($3.92 eV$)に $\pi-\pi^*$ 遷移にもとづく吸収が、 $440 nm$ ($2.82 eV$)と $1300 nm$ ($0.95 eV$)付近にポーラロンバンドにもとづく吸収がみられる。これらの吸収はいずれもドーブされたポリアニリン特有の吸収である。また、実施例2で得られたスルホン化ポリアニリンに対しても同様に中和して水溶液を調製した。これらの水溶液の紫外-可視吸収スペクトルを図5にまとめて示す。水酸化ナトリウム添加前の吸収スペクトルにおいて、 $318 nm$ ($3.90 eV$)付近に $\pi-\pi^*$ 遷移にもとづく吸収が、 $440 nm$ ($2.82 eV$)付近と $1300 nm$ ($0.95 eV$)付近にポーラロンバンドにもとづく吸収がみられる。これらの吸収はいずれも実施例1のスルホン化ポリアニリンにおいても同様にみられるドーブされたポリアニリン特有の吸収であるが、その強度は実施例2のスルホン化ポリアニリンの方が大きいことから、実施例2のスルホン化ポリアニリンの方が外部ドーバントでよりドーピングされていることを示している。実施例1および実施例2のスルホン化ポリアニリンの $\pi-\pi^*$ 遷移吸収 ($3.92 eV$ 、 $3.90 eV$)は、無置換のポリアニリン塩の $\pi-\pi^*$ 遷移吸収 ($3.81 eV$)や比較例の自己ドーブ型ポリアニリンの $\pi-\pi^*$ 遷移吸収 ($3.88 eV$)と比較して、短波長側にシフトしている。この短波長シフトは置換 $-SO_3^-$ 基の立体反発によりポリアニリンの芳香環がねじれ、共役が弱くなることによると考えられるので、このシフトが大きいほどより多くの $-SO_3^-$ 基が導入されていることになり、実施例1のスルホン化ポリアニリンが芳香環1個に対し約1個の $-SO_3H$ 基を有しており、実施例2のスルホン化ポリアニリンが芳香環4個に対し3個の $-SO_3H$ 基を有しているのに対し、比較例の自己ドーブ型ポリアニリンが芳香環2個に対して約1個の $-SO_3^-$ 基を有している事実とつじつまが合う。

【0080】実施例1および実施例2のスルホン化ポリ

アニリンを水酸化ナトリウムで中和していくと、水酸化ナトリウムの添加量が少ないうちは吸収スペクトルにほとんど変化は見られないが、あるところを過ぎると、水酸化ナトリウムの添加に伴い吸収スペクトルは変化し、最後はそれ以上添加してもスペクトルに変化はみられなくなる。実施例1のスルホン化ポリアニリンの、1300nmのポーラロンバンド吸収を水酸化ナトリウムの添加量に対してプロットした図6をみれば、この様子がはっきりとわかる。以上のことから水酸化ナトリウムの添加量が少ないうちは $-SO_3H$ 基のフリープロトンが水酸化ナトリウムにより中和されていき、それが終わると脱ドーピングが起こっていることがわかる。

【0081】実施例1および実施例2のスルホン化ポリアニリンの約0.1mol/l水溶液を調製し、平沼産業株式会社製COMTITE-500型自動滴定装置を用いて、0.1mol/l水酸化ナトリウム水溶液中で中和滴定を行った結果を図7に示す。実施例1のスルホン化ポリアニリンでは、水酸化ナトリウム水溶液の添加量6.8mlと9.6mlの2点で終点が検出され、それぞれ、 $-SO_3H$ 基の中和および脱ドーピングに対応している。この結果より計算して求めた $-SO_3H$ 基の数はポリアニリンの芳香環4個に対して3個強であり、ドーピング率は0.31(61%)であった。実施例2のスルホン化ポリアニリンでは、6.4mlと10.1mlの2点で終点が検出され、実施例1のスルホン化ポリアニリンと同様に、それぞれ、 $-SO_3H$ 基の中和および脱ドーピングに対応している。この結果より計算して求めた $-SO_3H$ 基の数はポリアニリンの芳香環4個に対して2個強であり、ドーピング率は0.30(60%)であった。いずれも、 $-SO_3H$ 基の数が元素分析から求めた数よりは少なく出ているので、実施例1および実施例2のスルホン化ポリアニリンのすべての硫黄原子が $-SO_3H$ 基からのものではないかもしれないが、少なくともポリアニリンの芳香環4個に対して2個以上の $-SO_3H$ 基が導入されているのが確実である。

【0082】実施例7

実施例1、2、3および4のスルホン化ポリアニリン0.1gとアルドリッチ製ポリアクリル酸(平均分子量2000)0.1gを4mlのイオン交換水に溶解して塗布液を作製し、洗浄したスライドガラス上にスピコートした。この薄膜を60℃で1時間乾燥した結果、淡

緑色の透明フィルムが得られた。これら実施例1、2、3および4のスルホン化ポリアニリン-ポリアクリル酸樹脂組成物フィルムに金電極を蒸着して、表面抵抗を測定した結果、それぞれ $6.30 \times 10^9 \Omega/\square$ 、 $6.0 \times 10^6 \Omega/\square$ 、 $3.82 \times 10^{11} \Omega/\square$ 、および $1.2 \times 10^{10} \Omega/\square$ であった。

【0083】

【発明の効果】本発明により、従来のポリアニリンではなしえなかった高い導電性を有する状態、すなわちドーブ状態において水溶性であるスルホン化ポリアニリンを簡便な方法で得ることができる。本発明のスルホン化ポリアニリンは単独または水溶性樹脂とブレンドして、スピコート、ディップコート等の簡便な手法で薄膜化でき、導電性薄膜として帯電防止等に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の外部対イオンドーブ型スルホン化ポリアニリンのFT-IRスペクトルを示す。

【図2】 実施例2の外部対イオンドーブ型スルホン化ポリアニリンのFT-IRスペクトルを示す。

【図3】 比較例の自己ドーブ型スルホン化ポリアニリンのFT-IRスペクトルを示す。

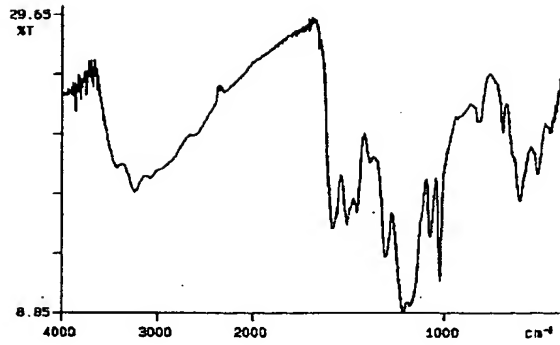
【図4】 実施例1のスルホン化ポリアニリン約0.2g/lの水溶液10mlを1mmol/l水酸化ナトリウム水溶液0、2、4、6、7、8、9、10、11、12、14、16、17、18、19、20、22、24mlで中和したのち蒸留水を加えて全量100mlに調製した水溶液の紫外-可視吸収スペクトルを示す。

【図5】 実施例2のスルホン化ポリアニリン約0.2g/lの水溶液10mlを1mmol/l水酸化ナトリウム水溶液0、2、4、6、8、10、12、14、16、17、18、20mlで中和したのち蒸留水を加えて全量100mlに調製した水溶液の紫外-可視吸収スペクトルを示す。

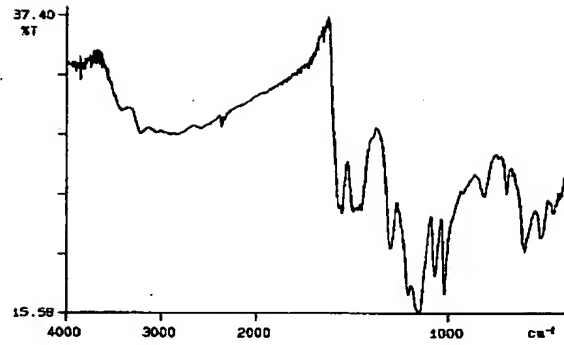
【図6】 実施例1のスルホン化ポリアニリンの有するポーラロンバンド吸収(波長1300nm)の吸光度変化を水酸化ナトリウムの添加量に対してプロットした図を示す。

【図7】 実施例1および実施例2のスルホン化ポリアニリン約0.1mol/l水溶液を0.1mol/l水酸化ナトリウム水溶液中で中和滴定を行った結果を水酸化ナトリウムの添加量に対してプロットした図を示す。

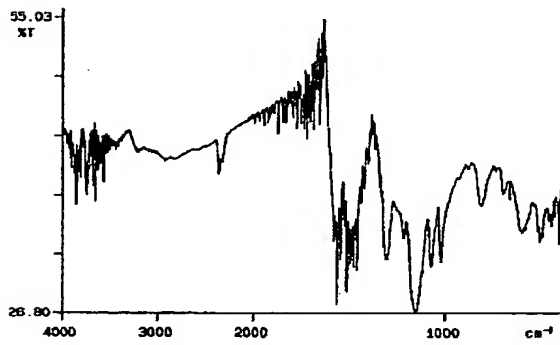
【図1】



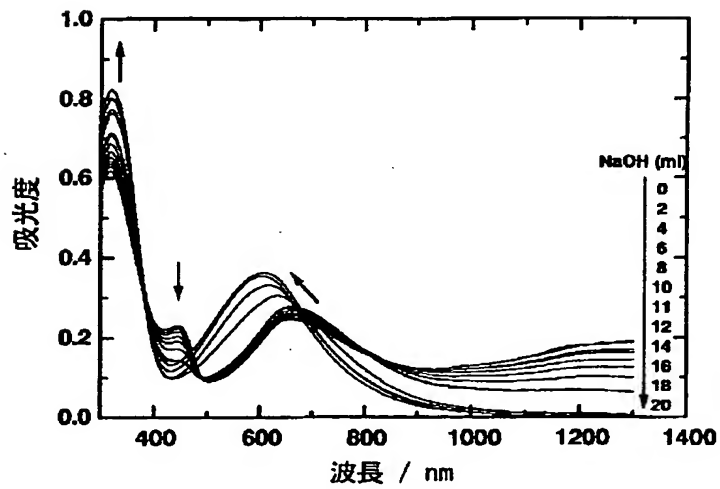
【図2】



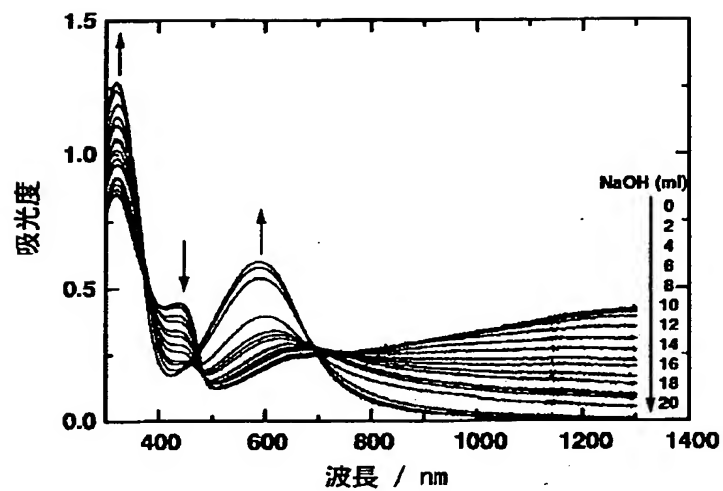
【図3】



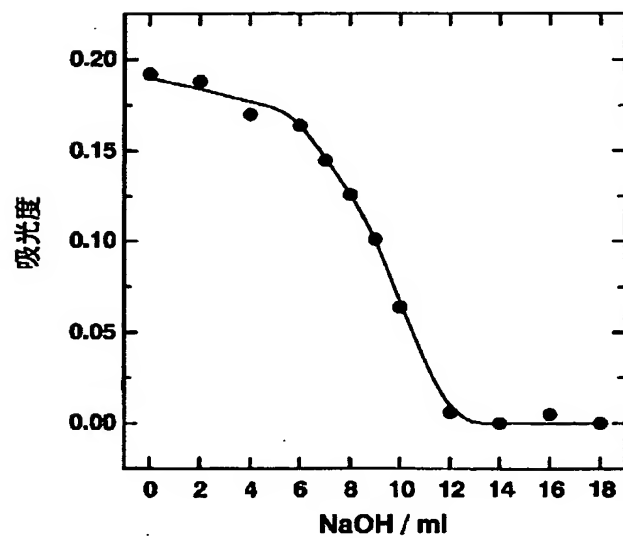
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

